

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-093947

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl.

C02F 1/28

C02F 1/42

(21)Application number : 10-265073

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 18.09.1998

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASATO  
OZEKI YUJI

## (54) PACKING FOR TREATING WATER AND WATER TREATMENT METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make simple regeneration possible even in a home, to use unnecessary packings for gardening soil, and to enable use without producing refuse substantially by being incorporated with Na-type zeolite or a zeolitelike substance featured by the exchange capacity of Ca ions at a prescribed temperature being at least a prescribed value as Ca to a prescribed amount of zeolite or a zeolitelike substance.

SOLUTION: The packings for treating water contain Na-type zeolite or a zeolitelike substance featured by the exchange capacity of CaO ions at 25° C being at least 120 mg as CaO to 1 g of zeolite or a zeolitelike substance. The zeolite or the zeolitelike substance is a crystalline inorganic oxide which had a molecule-sized pore diameter. Although the composition of the zeolite is not limited in particular, it is preferable to have a large ion exchange capacity. For that purpose, a crystalline metasilicate in which the metal portion is of a divalent metal is preferable in terms of an ion exchange capacity. As a kind of zeolite to be used preferably, X, Y, P-type zeolite and others are named.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-93947

(P2000-93947A)

(43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 2 F	1/28	C 0 2 F	E 4 D 0 2 4
	1/42		B 4 D 0 2 5

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-265073

(22) 出願日 平成10年9月18日(1998.9.18)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 吉川 正人

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 尾関 雄治

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4D024 AA02 AB14 AB16 BA01 BA07  
DA07 DB19

4D025 AA02 AA03 AB19 BA03 CA03

(54) 【発明の名称】 水処理用充填剤及び水処理方法

(57) 【要約】

【課題】簡単に再生できる水処理用充填剤を提供する。

【解決手段】Caイオンの交換容量が25℃でゼオライト  
又はゼオライト類似物1gに対してCa0として120m  
g以上あることを特徴とするNa型ゼオライト又はゼオラ  
イト類似物を含む水処理用充填剤を水と接触させる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】Caイオンの交換容量が25℃でゼオライト又はゼオライト類似物1gに対してCaOとして120mg以上あることを特徴とするNa型ゼオライト又はゼオライト類似物を含む水処理用充填剤。

【請求項2】ゼオライト又はゼオライト類似物の結晶子サイズが2ミクロンより小さいことを特徴とする請求項1記載の水処理用充填剤。

【請求項3】50ppmのCaイオンを含むpH10の水溶液500mlにゼオライト又はゼオライト類似物を絶乾状態で1.2g加え、攪拌しながら30℃に保ち、10分後に濾過した時のろ液中のCaイオン濃度が、25ppm以下になることを特徴とする請求項1または2項記載の水処理用充填剤。

【請求項4】食塩でNa型に再生することができることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の水処理用充填剤。

【請求項5】請求項1～4のいずれか1項記載の水処理用充填剤を容器に充填し、水と接触させることを特徴とする水処理方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、水処理用充填剤及び水処理方法に関するものであり、更に詳しくは硬水を軟水化したり、飲料用、料理用の水のカルシウム量を下げて水のナトリウム量をあげて、健康に効果のある水、料理、飲用に適した水を作ったり、観賞用の魚の水中の含窒素化合物を除去したりする水処理用充填剤及び水処理方法に関する。本発明の水処理用充填剤は、容易に再生でき充填剤は土砂として土中に埋めることも可能で、省エネルギーで環境にも優しい。

**【0002】**

【従来の技術】近年、洗剤の泡立ちを良くするために、トリポリリン酸ナトリウムやA型ゼオライトが利用され洗剤に混合されてきた。しかし前者は、リンを有するためこれを含んだ洗浄後の廃水が放流されることによって、河川や湖沼の富栄養化現象の一因となる。ゼオライトは、水不溶性であるため、排水管や溝を詰まらせたりすることが懸念される。

【0003】また、飲料、料理用の水において、カルシウムやマグネシウムを除去して、ナトリウムに変えるような水処理用充填剤は、未だ例がない。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来の技術の欠点を解消しようとするものであり、洗濯用の水として用いる場合は、従来の洗剤用ビルダーの量を削減でき、飲料用として用いる場合は、Caや重金属が除去でき、ナトリウム量を上げることができるので、結果的に、水のアルカリ度が若干上がり、慢性下痢、消化不良、胃腸内異常発酵、制酸、胃酸過多、胆石などに

効能があることが期待されるだけでなく、野菜のあく抜き、ご飯の炊き水、コーヒー、茶、水割りの水、煮物用の水として効果が期待できる。このような用途だけでなく、観賞用の魚の水処理にも使える。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために下記の構成を有する。

【0006】「Ca<sup>2+</sup>の交換容量が25℃でゼオライト又はゼオライト類似物1gに対してCaOとして120mg以上あることを特徴とするNa型ゼオライト又はゼオライト類似物を含む水処理用充填剤。」及び「上記水処理剤を容器に充填し、水と接触させることを特徴とする水処理方法」すなわち、本発明者等は、2価以上のカチオンをNaイオンに変えることのできる水処理用充填剤を鋭意検討した結果、特定の特性を持ったゼオライトまたはゼオライト類似物が水処理用充填剤として優れていることを見出し本発明に至った。この充填剤は、例えば液中に溶けだしたとしても、人体に無害であり、使用後の充填剤であるゼオライトまたはゼオライト類似物は家庭でも簡単に再生できる。

**【0007】**

【発明の実施の形態】以下に本発明の水処理用充填剤及び水処理方法について詳述する。

【0008】本発明の水処理用充填剤は、ゼオライト及び／またはゼオライト類似物が主成分である。

【0009】ゼオライトまたはゼオライト類似物とは分子サイズの細孔径を有した結晶性無機酸化物である。分子サイズとは、世の中に存在する分子のサイズの範囲であり、一般的には、2から20オングストローム程度の範囲を意味する。ゼオライトまたはゼオライト類似物としては、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性メタロアルミノフォスフェート等が挙げられるが、本発明では、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケートのことをゼオライトまたはゼオライト類似物といい、特に低シリカのものが好ましい。珪素と酸素以外のヘテロ原子の存在量は、珪素／ヘテロ原子の割合がモル比で10以下が好ましく、特に好ましくは、5以下である。結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性アルミノシリケートの種類は特に制限が無く、例えば、Atlasof Zeolite Structure types(W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites, 17(1/2), 1996)に掲載されている構造を持つ結晶性無機多孔性物質が挙げられる。細孔径には特に制限はなく、ゼオライトやゼオライト類似物質では、細孔の大きさをしばしば、酸素n員環という表現を使うが、8員環から12員環が好ましく用いられる。ゼオライトの組成は特に制限はないが、イオン交換容量が多いものが好ましい。そのためには、結晶性メタロシリケートのメタルの部分に2価の金属のものが、イオン交換容量の点で好ましい。そのようなものの例としては、VPI-7, VPI-

9. RUB-17等の結晶性ジンコシリケートが挙げられる。勿論、通常の結晶性アルミノシリケートのアルミニウムの一部が2価の金属に置換されたものも特に好ましく用いられる。好ましく用いられるゼオライトとしては、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、P型ゼオライトなどである。これらの物質はイオン交換能があるが、イオン交換点に入っている金属としては、Naであることが必須であるが、Na以外のものが含まれていても、何ら差し支えない。使用されるゼオライト又はゼオライト類似物の構造は特に制限はないが、 $\text{Ca}^{2+}$ の交換容量が25℃でゼオライト又はゼオライト類似物1gに対して $\text{CaO}$ として120mg以上あることが必要である。これは理論的な交換容量でなく、実験的な交換容量である。フリーのCaイオンが十分にある条件下に、即ち、ゼオライトまたはゼオライト類似物中に含まれるNaの量の原子比で20倍のCaイオンを含む0.2mol/lの塩化カルシウム水溶液中に、Na型ゼオライトまたはゼオライト類似物を添加し、24時間25℃で攪拌する。その後濾過し、固形物の元素分析を行い、Caのイオン交換容量を求める。

【0010】ゼオライト又はゼオライト類似物の結晶子サイズは2ミクロンより小さいことが好ましい。通常浄水用充填剤は、容器に充填し水を通過して用いるが、十分にイオン交換を行うには、イオン交換速度が早いほうがよい。イオン交換が早く行われることが好ましく、そのためには結晶子径が小さい方が良く、2ミクロン以下で実用的な、交換速度が得られる。特に好ましくは1ミクロン以下である。結晶子径は、走査型電子顕微鏡で、直接観察して求める。

【0011】また、本発明は特に水道水などの水処理に有効な充填剤であり、低濃度のCa等を有効に補足し、代わりにNaを放出しなければならない。50ppmのCaイオンを含むpH10の水溶液500mlにゼオライト又はゼオライト類似物を絶乾状態で1.2g加え、攪拌しながら30℃に保ち、10分後に濾過した時のろ液中のCaイオン濃度が、25ppm以下になるようなゼオライト又はゼオライト類似物を用いると特に有効である。

【0012】充填されるゼオライトやゼオライト類似物質の形態としては特に限定されないが、一般には、ゼオライトまたはゼオライト類似物を粒状に成形する。成形するためには、通常バインダーと混合、混練りした後、押し出して、丸め等の方法が採られる。スプレードライヤーを用いて、顆粒にする方法でも構わない。成形された粒状物は、必要に応じて、乾燥、焼成を加えても良い。バインダーは、成型品の強度を高めるものであれば、何でも良いが、一般には、粘土化合物、アルミナゾル、シリカゾル、有機ポリマなどが使われる。粒子の大きさは、小さくても大きくても良いが、小さい方がイオン交換の性能が良いが、圧損が大きくなる。大きくすると圧損は小さいが、イオン交換の性能は落ちる。形状

は、球状、円柱状、角状どのような形でも良い。

【0013】本発明における水処理用充填剤は、プラスチック、ガラス、セラミックス、金属などで作られたチューブ又は容器に充填される。チューブ又は容器の形状は特に限定されるものでなく、その用途によって使い分けることができる。その目的、処理量、予算に応じてそれぞれ設計する必要がある。例えば、処理量は少なくとも、しっかり処理したい場合は、細くて、長いチューブ状に処理剤であるゼオライト又はゼオライト類似物を含む成形体を充填する。チューブが太く、短くなるほど、処理量は稼ぐことができる。本発明装置を設置するスペースに、余裕がある場合は、太くて長いチューブを使えばよい。ゼオライト又はゼオライト類似物は、処理が進むにつれ、イオン交換能力がなくなってくる。これは一般に、破過するという。このような場合、食料用の塩（食塩）を用いて簡単に再生できることが本発明充填剤の特徴である。即ち、食塩の水溶液又は食塩を注入する口を充填剤が充填されている容器に設け、食塩の水溶液を通液した後、食塩を含まない水を通液して洗うことにより再生できる。

【0014】本発明の水処理用充填剤は他の水処理用充填剤と組み合わせて用いても良い。本水処理用充填剤は、カチオンの処理に関するもので、他の処理には適さないからである。他の水処理用充填剤と併用する場合は、どのような順番でも良いが、好ましくは、最後にこの処理装置で水処理するように配置する。

【0015】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0016】

【実施例】実施例1～3、比較例1市販の物を購入するか、あるいは米国特許第2882243号明細書、特許第2759096号公報を参考にして合成することによって次の4つのゼオライトを得た。

【0017】

実施例1（ゼオライト1）：A型ゼオライト

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ （蛍光X線）

$\text{Na}/\text{Al}=1.0$

結晶子径 1.0-1.2ミクロン

実施例2（ゼオライト2）：A型ゼオライト

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ （蛍光X線）

$\text{Na}/\text{Al}=1.0$

結晶子径 2.5-3.0ミクロン

実施例3（ゼオライト3）：P型ゼオライト

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.1$ （蛍光X線）

$\text{Na}/\text{Al}=1.0$

結晶子径 0.1-0.2ミクロン

比較例1（ゼオライト4）：モルデナイトゼオライト

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.2$ （蛍光X線）

$\text{Na}/\text{Al}=1.0$

結晶子径 0.05-0.1ミクロン

ゼオライト中に含まれるNaの量の原子比で20倍のCaイオンを含む0.2mol/lの塩化カルシウム水溶液中に、Na型ゼオライトを添加し、24時間25℃で攪拌する。

その結果、実施例1（ゼオライト1）

実施例2（ゼオライト2）

実施例3（ゼオライト3）

比較例1（ゼオライト4）

50ppmのCaイオンを含むpH10の水溶液500ml

（塩化カルシウムを溶かした後、アンモニア水でpH調整）にゼオライトを絶乾状態で1.2g加え、攪拌しながら30℃に保ち、10分後に濾過した時のろ液中のCaイオン濃度は次のようになった。

【0019】

実施例1（ゼオライト1） 22ppm

実施例2（ゼオライト2） 30ppm

実施例3（ゼオライト3） 25ppm

その後濾過し、固形物の元素分析を行い、Caのイオン交換容量を求めた。

【0018】

145 (mg CaO/g zeolite)

140 (mg CaO/g zeolite)

165 (mg CaO/g zeolite)

50 (mg CaO/g zeolite)

比較例1（ゼオライト4） 45ppm

【0020】

【発明の効果】本発明の水処理用充填剤は、家庭でも簡単に再生でき、いらなくなった充填剤は、園芸用の土としても利用可能で、実質上ゴミを出すことなく使用可能である。

【0021】また例え成分の一部が、溶けだしても人体に無害である。